

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 57127848 A

(43) Date of publication of application: 09.08.82

(51) Int. Cl

**G01N 31/08**  
**B01D 15/08**  
**G01N 31/08**

(21) Application number: 56013657

(71) Applicant: SHIMADZU CORP

(22) Date of filing: 30.01.81

(72) Inventor: OKUBO KUNIHIKO

**(54) LIQUID CHROMATOGRAPH**

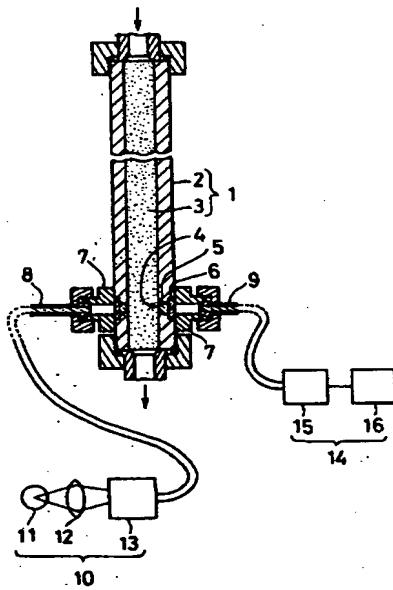
the very fine amount of the sample can be detected.

**(57) Abstract:**

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

**PURPOSE:** To make it possible to detect the fine amount of components, by attaching a light detecting device in the vicinity of the end of the effluent side of a column, and performing the measurement under the state where most of sample components are held by a filler.

**CONSTITUTION:** At the time when the sample is flowed in the column 1, the sample has a form of a single zone. As the column 1 moves, the sample is separated into a zone of a component A and a zone of a component B. When the zone of the component A reaches the end part of the effluent side and the zone of the component B is still on the half way in the column 1, ultraviolet light is irradiated from an irradiating fiber 8, and the scattered light is detected by a light measuring fiber 9. Then the component A of the sample is measured. When the zone of the component B reaches the end part of the effluent side, the component B of the sample can be measured. Since the measurement is performed under the state where the sample component is supported by the filler, the concentration is not decreased because of the dilution by solvent, and even



## ⑯ 公開特許公報 (A)

昭57-127848

⑯ Int. Cl.<sup>3</sup>  
 G 01 N 31/08  
 B 01 D 15/08  
 G 01 N 31/08

識別記号  
 1 3 6  
 1 4 4

庁内整理番号  
 6514-2G

⑯ 公開 昭和57年(1982)8月9日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全4頁)

## ⑯ 液体クロマトグラフ

⑯ 特 願 昭56-13657  
 ⑯ 出 願 昭56(1981)1月30日  
 ⑯ 発明者 大久保邦彦  
 京都市中京区西ノ京桑原町1番

地株式会社島津製作所三条工場  
 内

⑯ 出願人 株式会社島津製作所  
 京都市中京区河原町通二条下ル  
 一ノ船入町378番地  
 ⑯ 代理人 弁理士 野河信太郎

## 明細書

## 1. 発明の名称

液体クロマトグラフ

## 2. 特許請求の範囲

1. 液体クロマトグラフのカラムの流出側端部近傍の周壁の少なくとも一部を透明に構成するとともにその透明部に照光器と測光器とからなる光検出装置を取り付け、未だカラム内にある状態のままの試料成分による光散乱、光透過もしくは発けい光等を測定可能としたことを特徴とする液体クロマトグラフ。

2. 透明部が複数箇所に設けられ、それぞれに光検出装置が取り付けられている請求の範囲第1項記載の液体クロマトグラフ。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は液体クロマトグラフに関する。さらに詳しくは、カラムの流出側端部近傍部に光検出

装置を取り付けることにより、カラムと光検出装置とを一体に構成してなる液体クロマトグラフに関する。

従来の液体クロマトグラフでは、カラムと検出装置とは完全に別個に構成され、試料成分は、カラムで分離されたのち溶媒により溶出され、検出装置まで移送されて測定されていた。そこで測定時の試料成分は溶媒によつてかなり希釈されており、試料注入時に比べて数十～数百分の一の濃度に低下してしまつていた。このため従来装置では、検出装置の感度が充分高くないと、微量成分の検出ができない欠点があつた。

この発明は、上記欠点を解消すべくなされたもので、カラムと検出装置とが一体に構成された液体クロマトグラフを提供する。

この発明の装置は、試料成分が未だカラム内にある状態すなわちほとんどの試料成分が充填剤に保持されている状態のままで測定を行う方式を採用した点において従来装置とは全く異なるものである。（従つて、他の観点に立てば、この発明は

液体クロマトグラフにおける新たな測定方式を提供する。)

しかし、この発明の液体クロマトグラフの主たる構成上の特徴は、液体クロマトグラフのカラムの流出側端部近傍の周壁の少なくとも一部を透明に構成するとともにその透明部に照光器と測光器とからなる光検出装置を取り付けたことにある。

前記透明部は、カラム流出側端部近傍の一部もしくは全部の周壁を例えば石英製とすることにより構成できる。あるいはまた、カラム全体をテフロンチューブ等の透明な素材で構成してもよい。ここで透明とは、測定に使用される光を透過するものの意であつて、可視光を透過するものに必ずしも限定されない。

前記照光器は、紫外光、可視光もしくは近赤光等の単色光をカラム内へ入射するものが好ましく、光源と分光器との組合せを例に挙げることができる。通常これらはサイズの点でカラムに取付不能であるが、これらに一端を接続したファイバーをカラムに取り付けることにより間接的に取り付け

散乱光、けい光等を同時測定したり、多波長同時測定する場合等に都合がよい。

この発明の液体クロマトグラフによれば、カラムの流出側端部において測定が行われるため試料成分の分離は充分であり、かつ、ほとんど試料成分が充填剤に保持された状態で測定が行われるため溶媒の希釈による濃度低下が起らず、極めて微量の成分でも検出できる利点がある。

以下、図に示す実施例に基づいて、この発明をさらに詳説する。

第1図はこの発明の液体クロマトグラフの一実施例である高速液体クロマトグラフのカラム(11)とその周辺部分を示したものである。

カラム(11)は、内径8mm、長さ26cmのステンレスの直管(2)に、微小シリカ球を充填剤(3)としてつめたものであり、その流出側端部近傍部には一対の対向する透光窓(4)が設けられている。

透光窓(4)には石英スペーサ(5)および石英プレート(6)が嵌めこんである。石英プレート(6)等は、カラム(11)をバンド状に締め付ける固定具(7)で抑えら

れば足りる。

前記測光器は、カラム内の充填剤、その充填剤に保持されている試料成分、溶媒および溶媒に一部溶離している試料成分等により散乱された光あるいは試料成分の発するけい光等を測定するものであり、例えば光電子倍増管を含む増巾器と記録計との組合せを挙げられる。これも前記照光器と同様の理由により、これに一端を接続したファイバーをカラムに取り付けることにより間接的に取り付ければ足りる。

照光器を発光ダイオード、測光器を受光ダイオードのごとき小型部品とすれば、これらを直接カラムに取り付けることも可能である。

照光器と測光器とは、一直線上に、もしくは90°、もしくは任意の角度で適宜配置される。また、必要に応じ透明部を複数箇所に設けて、ひとつつの照光器に対して複数個の測光器を対応させたり、逆に複数個の照光器にひとつの測光器を対応させたり、あるいは複数個の照光器と複数個の測光器を設けたりしてもよい。これらの場合には、

れどおり、カラムの流出側端部での圧力に耐える構造にしてある。

固定具(7)はファイバーを接着できるよう構成されており、照光ファイバー(8)および測光ファイバー(9)が接着される。

照光ファイバー(8)は石英ファイバーであり、一端が前記固定具(7)に接着されることによつてひとつの透光窓(4)に取り付けられ、他端は光源ユニット(10)に接続されている。光源ユニット(10)は、例えば超高圧水銀灯やキセノンランプのごとき光源(11)と、集光系(12)と、分光器(13)とからなり、紫外光を出力する。

測光ファイバー(9)は石英ファイバーであり、一端が前記照光ファイバー(8)と同様にして、照光ファイバー(8)が取り付けられた透光窓(4)に対向する透光窓(4)に取り付けられている。測光ファイバー(9)の他端は測光ユニット(14)に接続されている。測光ユニット(14)は、光検出器(15)および記録計(16)からなる。

照光ファイバー(8)および測光ファイバー(9)の対

により光検出装置が構成される。すなわち、照光ファイバー(8)がカラム山内へ紫外光を照射し、側光ファイバー(9)がカラム内の試料成分等による散乱光を検知する。

上記以外の構成については、従来の高速液体クロマトグラフと同様である。

次に動作について説明する。

今、成分Aと成分Bよりなる試料を分析に付したとする。カラム山に流入した時点においては、第2図(b)に示すとく、試料は単一のゾーンPを形成しているが、カラム山を移動するにつれ、成分Aのゾーンと成分Bのゾーンが徐々に分離されてくる。そしてカラムの流出側端部に到達した時点においては、その到達した成分のゾーンは他の成分のゾーンから完全に分離されている。第2図(b)はこの状態を示し、成分AのゾーンRが流出側端部に到達し、成分BのゾーンR'はまだカラム山の途中にある。そこで照光ファイバー(8)から紫外光を照射し、側光ファイバー(9)でその散乱光を検知すれば、試料成分Aの測定が行える。なんとな

れば、散乱光は、例えばラマン効果のごとき、試料成分Aに固有の影響を受けているからである。同様にして、ゾーンQがカラム(1)の流出側端部に到達したとき、試料成分Bの測定が行える。

このようにして上記高速液体クロマトグラフによれば試料成分の分析が行えるが、このとき試料成分はほとんどが未だ充填剤(3)に保持された状態にあるので、溶媒の希釈による濃度低下が生じず、格段に微量の試料であつても充分に検出ができる。

これに対し従来装置では、第3図に示すように、カラム(1')から溶出され、検出装置(10)に移送されてのち測定が行われるので、試料成分が溶媒により希釈されてしまう。従つて微量成分の検出がしにくくなる欠点がある。

変形実施例について説明すれば、カラム山の内径を2mm~2.3mm、長さを1.5m~1mの範囲で適宜変更してもよい。また、その直管(2)をステンレス以外の素材、たとえばテフロンチューブで作つてもよい。また充填剤(3)をポーラスポリマー等に替えててもよい。なお充填剤は白色鉱物が望

ましい。

さらに、分光器等や光検出器等を変更し、可視光、近赤光、けい光等を測定するようにしてもよい。

#### 4. 図面の簡単な説明

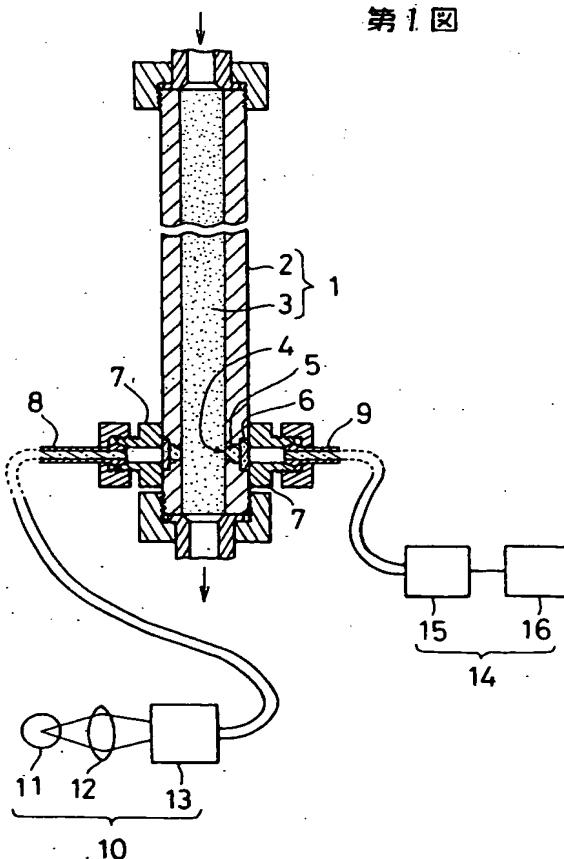
第1図はこの発明の液体クロマトグラフの一実施例である高速クロマトグラフに使用されるカラムおよびその周辺部の構成説明図、第2図はその作動説明図、第3図は従来の液体クロマトグラフの作動説明図である。

(1)…カラム、(2)…直管、(3)…充填剤、(4)…透光窓、(8)…照光ファイバー、(9)…側光ファイバー、(10)…光検出ユニット、(11)…側光ユニット、(P)…試料ゾーン、(Q)(R)(Q')…試料成分ゾーン、(R')…溶出した試料成分。

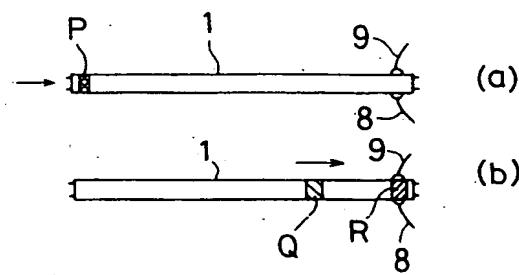
特許出願人 株式会社 島津製作所

代理人 弁理士 野河信太

第1図



第2図



第3図

